

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-115014

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 77/00  
C08K 3/00  
C08K 5/3492  
C08K 5/524

(21)Application number : 11-301212

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 22.10.1999

(72)Inventor : WATANABE HARUMI  
NISHIOBINO KATSUJE

## (54) POLYAMIDE RESIN AND POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both an aromatic ring-containing polyamide resin and a reinforced aromatic ring-containing polyamide resin composition capable of providing a molding product having a slight yellowing and maintaining excellent surface gloss even under a use condition exposed to ultraviolet rays indoors and outdoors.

SOLUTION: This polyamide resin composition comprises a polyamide resin having a sulfuric acid relative viscosity ( $\eta_r$ ) in a range of 1.5-2.8, a carboxyl end group ratio in a range of 55-85% and containing 3-90 mol% aromatic ring-containing polymer unit at least in the structure, an inorganic filler, a triazine derivative and a phosphite compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the range whose end carboxyl group ratio sulfuric-acid relative viscosity (etar) is in the range of 1.5-2.8, and is 55 - 85% — it is — and — at least — the inside of the structure — a ring content polymer unit — 3-90-mol % — the polyamide resin constituent characterized for a triazine derivative by the 0.05 - 0.5 weight section and carrying out phosphite compound 0.05-0.5 weight section content to the polyamide resin 100 weight section to contain.

[Claim 2] The polyamide resin constituent according to claim 2 whose phosphite compound is pentaerythritol mold phosphite.

[Claim 3] The polyamide resin constituent according to claim 2 characterized by triazine derivatives being hydroxyphenyl triazine.

[Claim 4] The polyamide resin constituent which contains polyamide resin 30 according to claim 1 - 70 weight sections, and an inorganic bulking agent 70 - 30 weight sections, and is characterized by the triazine derivative 0.05 - the 0.5 weight sections, and carrying out phosphite compound 0.05-0.5 weight section content to this polyamide resin 100 weight section.

[Claim 5] The polyamide resin constituent according to claim 4 whose phosphite compound is pentaerythritol mold phosphite.

[Claim 6] The polyamide resin constituent according to claim 4 characterized by triazine derivatives being hydroxyphenyl triazine.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyamide resin and the polyamide resin constituent which can obtain mold goods with little yellowing in more detail under the environment put to ultraviolet rays about the constituent suitable for sheathing and interior parts of an automobile or a residence.

[0002]

[Description of the Prior Art] Mechanical and since it excels in oilproof at the thermal property list, polyamide resin is widely used for components, such as an automobile, and electrical and electric equipment, an electronic product. Moreover, the half-aromatic polyamide resin which contains a ring per recent years and its configuration, Or the strengthening polyamide resin which blended inorganic bulking agents, such as a glass fiber, with what blended aliphatic series polyamide resin and half-aromatic polyamide resin Compared with a polyamide resin independent, when a mechanical property, thermal resistance, chemical resistance, etc. improve greatly, it also becomes possible to make into the product made of strengthening polyamide resin the components which were metal conventionally from viewpoints, such as lightweight-izing and rationalization of a process, and the adoption is advanced positively in recent years.

[0003] However, when using the mold goods obtained from polyamide resin or a strengthening polyamide resin constituent under the environment where the exposure of ultraviolet rays is received the outdoors or indoor, the stability over ultraviolet rays is not enough, and produces discoloration of mold goods, and the use is restricted. When the constituent containing the polyamide which contains a ring in the structural unit especially is used, discoloration, especially yellowing are remarkable and the use is restricted still more greatly.

[0004] It is indicated that the coloring mold goods which excelled [ JP,1-156364,A ] in fadeproof as an approach of solving these technical problems with the constituent which becomes polyamide resin from an inorganic system coloring agent, zinc sulfide, halogenation copper, a halogenation potassium, and a triazine derivative are obtained. However, about the example using the polyamide resin which contains a ring in the configuration unit, it is not indicated at all.

[0005] Moreover, it is indicated that the ultraviolet-rays stability the polyamide resin constituent containing Nylon, a hindered phenolic antioxidant, a phosphite compound, hindered amine light stabilizer, and a benzotriazol ultraviolet ray absorbent excelled [ stability ] in JP,3-181561,A is shown. In this example, it is not indicated at all about the example using the polyamide resin which contains a ring in that configuration unit. Also in the strengthening polyamide resin using the polyamide which contains a ring in the configuration unit, development of the technique in which it can suppress fading by ultraviolet rays was desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is to offer the ring content polyamide resin and the strengthening polyamide resin constituent with which mold goods with little yellowing are obtained also under the service condition put to ultraviolet rays the outdoors and indoor.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the ability of said technical problem to be solved [ that the end carboxyl group ratio is in the specific range in the polyamide resin which contains a ring in the structural unit, and ] by using together further specific triazine derivative and phosphite compound, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention is as follows.

[0008] 1) the range whose end carboxyl group ratio sulfuric-acid relative viscosity ( $\eta_{\text{tar}}$ ) is in the range of 1.5-2.8, and is 55 - 85% — it is — and — at least — the inside of the structure — a ring content polymer unit — 3-90-mol % — the polyamide resin constituent characterized by the triazine derivative 0.05 - the 0.5 weight sections, and carrying out phosphite compound 0.05-0.5 weight section content to the polyamide resin 100 weight section to contain.

2) The polyamide resin constituent of two above-mentioned publication whose phosphite compound is pen TAERISUTORI toll mold phosphite.

[0009] 3) The polyamide resin constituent of two above-mentioned publication characterized by triazine derivatives being hydroxyphenyl triazine.

4) The polyamide resin constituent which contains the polyamide resin 30 of one above-mentioned publication - 70 weight sections, and an inorganic bulking agent 70 - 30 weight sections, and is characterized by the triazine

derivative 0.05 – the 0.5 weight sections, and carrying out phosphite compound 0.05–0.5 weight section content to this polyamide resin 100 weight section.

[0010] 5) The polyamide resin constituent of four above-mentioned publication whose phosphite compound is pen TAERISUTORI toll mold phosphite.

6) The polyamide resin constituent of four above-mentioned publication characterized by triazine derivatives being hydroxyphenyl triazine.

[0011] This invention is explained below at a detail. the range whose end carboxyl group ratio the polyamide resin used for this invention has sulfuric-acid relative viscosity (etar) in the range of 1.5–2.8, and is 55 – 85% — it is — and —, at least — the inside of the structure — a ring content polymer unit — 3–90-mol % — it is included polyamide resin.

[0012] the value which 100ml of sulfuric acids is used for the sulfuric-acid relative viscosity (it is described as etar below) used for this invention 95.5% to polymer 1g, and may be measured at 25 degrees C — it is — as the range — 1.5–2.8 — desirable — 1.8–2.5 — it is 2.0–2.5 still more preferably. If etar is lower than 1.5, a resin constituent will become weak, and there is a possibility that the draw ring from the nozzle tip of a cylinder may become intense, and it may become impossible to fabricate at the time of shaping, further. Moreover, if etar is higher than 2.8, the melt viscosity of resin will become high too much, and a moldability will fall.

[0013] The end carboxyl group ratio of the polyamide resin used for this invention expresses the rate of end carboxyl group concentration (any concentration units are milliequivalent / kg polymer) to total with the end carboxyl group concentration [COOH] of a polyamide, and end amino-group concentration [NH<sub>2</sub>] with a percentage.

[0014] The polyamide resin in which this carboxyl end group ratio is 60 – 75% in 60 – 70% of range still more preferably preferably 55 to 85% can be used. At less than 55%, viscosity rises [ this ratio ] at the time of a compound or shaping, and a moldability and a mold-goods appearance fall greatly. Moreover, when exceeding 85%, the discoloration at the time of irradiating ultraviolet rays is not remarkably desirable.

[0015] As the control approach of the end carboxyl group concentration of the polyamide resin used for this invention, it is possible by carrying out specified quantity addition of monocarboxylic acid, dicarboxylic acid, or the monoamine, for example at the time of a polymerization. As a concrete example, aliphatic series monoamines, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series monocarboxylic acid, such as alicyclic monocarboxylic acid, such as aliphatic series monocarboxylic acid, such as an acetic acid, a caprylic acid, a caproic acid, undecanoic acid, and stearin acid, cyclohexane carboxylic acid, and a methyl cyclo carboxylic acid, and a benzoic acid, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, hexylamine, an octyl amine, and a DESHIRU. amine, can be used.

[0016] As a measuring method of the end amino-group concentration (unit: milliequivalent/kg) in this invention, and end carboxyl group concentration (unit: milliequivalent/kg), about end amino-group concentration, the sample of the specified quantity was dissolved in the phenol 90%, and it titrated and computed with 1 / 50 convention hydrochloric acid at 25 degrees C. Moreover, about end carboxyl group concentration, the sample of the specified quantity was dissolved in 160-degree C benzyl alcohol, and it is the ethylene glycol solution of a 1-/decanormal potassium hydroxide, and titrated and computed as an indicator using the phenolphthalein.

[0017] The ring content polymer unit in the polyamide in this invention means the unit of the salt origin with the dicarboxylic acid and diamine which contain a ring in either the unit of the amino carboxylic-acid origin containing a ring and dicarboxylic acid or diamine. For example, it is the value which consists of only repeat units which consist of hexamethylene terephthalamide in the half-aromatic polyamide resin by which a polymerization may be carried out by the hexamethylene terephthalamide salt independent obtained from a terephthalic acid and a hexamethylenediamine, namely, is expressed as 100-mol % as ring content polymer unit concentration.

[0018] When there is less ring content polymer unit concentration than three-mol %, in an outdoor exposure by which the ingredient which fulfills properties, such as a mechanical strength in which a metal alternative is possible, and a dimensional change, is not obtained, but a rainfall is accompanied further, the effect of degradation by moisture is large, and is not desirable in many cases. Moreover, when [ than 90 mol % ] more, about [ that xanthochroism-proof is not improved ], a moldability, and shock resistance fall, and it is not desirable in many cases.

[0019] The approach of dissolving and measuring the polyamide which is a sample can be used by using a nitre cake acid, deuteration triphloroacetic acid, etc. as a solvent, for example, using NMR as a measuring method of the ring content polymer unit concentration in a polyamide. Moreover, the approach of carrying out chemical decomposition of the polyamide component by hydrolysis etc., and identifying the obtained monomer using analysis means, such as a gas chromatography, can also be used.

[0020] In this invention, deuteration triphloroacetic acid is used as 2 % of the weight of sample concentration, and a solvent, and it is FT-NMR made from Bruker. 1 H-NMR was measured using DPX400. It faced determining a chemical shift value and determined, using a tetramethylsilane as a primary standard.

[0021] As a polyamide in this invention, if both the mixture of half-aromatic polyamide independence and crystallinity half aromatic polyamide and amorphism nature half aromatic polyamide and the mixture of half-aromatic polyamide and an aliphatic series polyamide have the ring content polymer unit concentration within the limits of this invention among [ all ] a polyamide, it can be used satisfactory. As an aliphatic series polyamide which can be used for this invention, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 46, or these copolymers can be used, for example.

[0022] As an example of concrete crystalline half aromatic polyamide For example, the hexamethylene terephthalamide unit acquired from a terephthalic acid and a hexamethylenediamine (it is described as 6T polymer

unit below), The hexamethyleneisophthalamide unit acquired from isophthalic acid and a hexamethylenediamine (it is described as 6I polymer unit below), The metaxylylene adipamide unit acquired from an adipic acid and meta-xylylene diamine (it is described as a MXD6 polymer unit below), The nonane diamine terephthalamide unit (it is described as 9T polymer unit below) acquired from a terephthalic acid and nonane diamine can be illustrated. The hexamethylene adipamide unit acquired from at least one unit and adipic acid which were chosen from these, and a hexamethylenediamine (it is described as 66 polymer units below), A copolymer with a caprolactam unit (it is described as 6 polymer units below), a hexamethylene DODEKAMIDO unit (it is described as 6I2 polymer units below), etc. is mentioned.

[0023] Moreover, the amorphous polyamide obtained from the polyamide obtained from a terephthalic acid and a trimethyl hexamethylenediamine, screw (4-amino-methyl hexyl) methane, a hexamethylenediamine, a terephthalic acid, isophthalic acid, the polyamide obtained from a caprolactam, screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, screw (4-amino-methyl-5-ethyl cyclohexyl) methane, a hexamethylenediamine, a terephthalic acid, isophthalic acid, and a caprolactam as an example of amorphism nature half aromatic polyamide is mentioned.

[0024] As a polyamide which has a desirable ring content polymer unit especially in this invention, 66 components are polyamide 66 / 6I copolymer 70 - 95 % of the weight and whose 6I components are 5 - 30 % of the weight, and 66 components of further especially a desirable thing are the copolymers whose 6I components are 7 - 28 % of the weight 72 to 93% of the weight.

[0025] There is concern that the mold goods which have the outstanding surface appearance are not obtained if there are more 6I components than 30 % of the weight and cooldown delay sufficient within metal mold will not be taken, or have the shaping appearance which was excellent when there were few 6I components than 5 % of the weight, and mold goods excellent in weatherability are not obtained, but are hard coming to release mold goods from mold from metal mold, and productivity worsens.

[0026] Manufacture of the polyamide in this invention may use the approach of performing a polycondensation, from the salt of an adipic acid, isophthalic acid, and a hexamethylenediamine by a melting polymerization method, the solid-state-polymerization method, the bulk-polymerization method, the solution polymerization method, or the approach that combined these. Moreover, for example, it is good also by approaches, such as solution polymerization and an interfacial polymerization, from adipic-acid chloride, isophthalic acid chloride, and a hexamethylenediamine. In these, the approach by the combination of a melting polymerization or a melting polymerization, and solid state polymerization is more preferably used also from a viewpoint on economy in this invention.

[0027] As a triazine derivative used for this invention Hydroxyphenyl triazine is desirable. As the example For example, 2, 4, 6-tris (2-hydroxy-4-octyloxy-phenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy-phenyl)-4, 6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxy-phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, [0028] 2-(2, 4-dihydroxy phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2, 4-screw -6 (2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl) - (2, 4-dimethylphenyl)- 1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxy-phenyl)-4, 6-screw (4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, [0029] 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxy-phenyl)-4, 6-screw (2, 4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (2'-hydroxy-4'-isopropoxy phenyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (2'- hydroxy-4'-n-hexyloxy phenyl)-1,3,5-triazine and 2 and 4, 6-tris (2'- hydroxy-4'-ethoxycarbonyl methoxyphenyl)-1,3,5-triazine, etc. are mentioned.

[0030] as the addition of the above-mentioned triazine derivative — the polyamide resin 100 weight section — receiving — the 0.05 - 0.5 weight section — it is the 0.08 - 0.3 weight section preferably. The effectiveness may not be enough when an addition is under the 0.05 weight section. When an addition exceeds the 0.5 weight section, it is saturated, and the blending effect may spoil the appearance of mold goods rather than may be [ and ] economical.

[0031] Although there is especially no limit as a phosphite compound used by this invention For example, trioctyl phosphite, trilauryl phosphite, Tridecyl phosphite, octyl diphenyl phosphite, tris isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, FENIRUJI (tridecyl) phosphite, Diphenyl isooctylphosphite, diphenyl isodecyl phosphite, diphenyl tridecyl phosphite, triphenyl phosphite, tris (nonylphenyl) phosphite, tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, [0032] - isopropylidene diphenol alkyl phosphite (however, alkyl about 12 to 15 carbon number), and tris (2, 4-G t-butyl-5-methylphenyl) phosphite, Tori (butoxy ethyl) phosphite, tetra-tridecyl 4, 4'-butylidenebis (3-MECHIRU 6-t-butylphenol)-diphosphite, 4, and 4 '4, 4'-isopropylidene screw (2-t-butylphenol) JI (nonylphenyl) phosphite, [0033] Tris (biphenyl) phosphite, tetrapods (tridecyl) 1 and 1, 3-tris (2-MECHIRU 5-t-UCHIRU 4-hydroxyphenyl) butane diphosphite, tetrapod (tridecyl)-4, 4'-butylidenebis (3-MECHIRU 6-t-butylphenol) diphosphite, tetrapod (C1 - C15 mixing alkyl)-4, 4'-isopropylidenediphenyldiphosphite, [0034] Tris (monochrome, JI mixing nonylphenyl) phosphite, 4, and 4'-isopropylidene screw (2-t-butylphenol) JI (nonylphenyl) phosphite, 9 10-JIHI draw 9-OKISA 9-OKISA 10-phosphaphenanthrene 10-oxide, Tris (3, 5-G t-UCHIRU 4-hydroxyphenyl) phosphite, Hydrogenation-4 and 4'-isopropylidene JIFENRU poly phosphite, A screw (octyl phenyl) screw (4 and 4' butylidenebis (3-MECHIRU 6-t-butylphenol)), 1, 6-hexane all diphosphite, Hexa tridecyl 1 and 1, 3-tris (2-MECHIRU 4-hydroxy 5-t-butylphenol) diphosphite, Tris (4 and 4'-isopropylidene screw (2-t-butylphenol)) phosphite, tris (1, 3-stearoyl oxy-isopropyl) phosphite, [0035] 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 2,2-methylene bis (3-methyl -4, 6-G t-butylphenyl) 2-ethylhexyl phosphite, tetrakis (2, 4-G t-butyl-5-methylphenyl) -4, 4'-biphenylene diphosphite and tetrakis (2, 4-G t-butylphenyl) -4, 4'-biphenylene diphosphite, etc. are mentioned.

[0036] Furthermore, a pentaerythritol mold phosphite compound is mentioned as a desirable phosphite compound. As a concrete example of a PENTA ERIS toll mold phosphite compound, it is 2 and 6. - It is G t-butyl-4-methylphenyl phenyl pentaerythritoldiphosphite, and 2 and 6. - It is G t-butyl-4-methylphenyl methyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl and 2-ethylhexyl pentaerythritoldiphosphite, and 2 and 6.

— It is G t-butyl-4-methylphenyl isodecyl pentaerythritoldiphosphite and [0037]. 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl lauryl pentaerythritoldiphosphite, 2, and 6-G — t-butyl-4-methylphenyl iso tridecyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl stearyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl cyclohexyl pentaerythritoldiphosphite, and [0038] 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl benzyl pentaerythritoldiphosphite, 6 - 2 G t-butyl-4-methylphenyl ethylcellosolve pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl butyl carbitol pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl octyl phenyl pentaerythritoldiphosphite, 6 - G t-butyl-4-methylphenyl nonylphenyl pentaerythritoldiphosphite, [0039] Screw (2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, screw (2, 6-G t-butyl-4-ethyl phenyl) pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl and 2, 6-G t-butylphenyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl and 2, 4-G t-butylphenyl pentaerythritoldiphosphite, [0040] 2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl and 2, 4-G t-octyl phenyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t - Butyl-4-methylphenyl and 2-cyclohexyl phenyl pentaerythritoldiphosphite, 2, 6-G t - Amyl-4-methylphenyl phenyl pen TAERISUTORI toll diphosphite, Screw (2, 6-G t-amyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, screw (2, 6-G t-octyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, etc. are mentioned. [0041] Especially, screw (2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, screw (2, 6-G t-butyl-4-ethyl phenyl) pentaerythritoldiphosphite, screw (2, 6-G t-amyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, and screw (2, 6-G t-octyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite are mentioned, and especially screw (2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite is desirable.

[0042] the range whose carboxyl end group ratio sulfuric-acid relative viscosity (etar) is in the range of 1.5-2.8 in this invention, and is 55 - 85% — it is — and — at least — the inside of the structure — a ring content polymer unit — 3-90-mol % — especially the thing for which the phosphite compound whose 310 degrees C [ in the thermogravimetric analysis curve measured in air ] weight percentage reduction is less than 10 % of the weight is used in the case of the polyamide resin constituent which consists of polyamide resin to contain and an inorganic bulking agent is desirable.

[0043] A thermogravimetric analysis curve says the curve measured and obtained on the programming-rate conditions for 20-degree-C/using thermal-analysis equipment TG-DTA made from Rigaku Dinky Toys. The temperature up of the weight percentage reduction in 310 degrees C in the thermogravimetric analysis curve measured in air is carried out on the above-mentioned conditions from a room temperature, the weight percentage reduction in 310-degree-C attainment time is meant, and when this value exceeds 10 % of the weight, in case a compound is prepared, or since heating at the time of manufacturing a Plastic solid decomposes, sufficient amelioration effectiveness is not acquired.

[0044] as the addition of the above-mentioned phosphite compound — the polyamide resin 100 weight section — receiving — the 0.05 - 0.5 weight section — it is the 0.08 - 0.3 weight section preferably. The effectiveness may not be enough when an addition is under the 0.05 weight section. When an addition exceeds the 0.5 weight section, it is saturated, and the blending effect may spoil the appearance of mold goods rather than may be [ and ] economical.

[0045] next, the range whose carboxyl end group ratio sulfuric-acid relative viscosity (etar) is in the range of 1.5-2.8, and is 55 - 85% — it is — and — at least — the inside of the structure — a ring content polymer unit — 3-90-mol % — the polyamide resin constituent which consists of polyamide resin to contain and an inorganic bulking agent is explained.

[0046] About polyamide resin, it is as above-mentioned. Although especially the inorganic bulking agent used for this invention is not limited, it can illustrate inorganic bulking agents, such as a glass fiber, a milled fiber, a glass flake, a glass bead, potassium titanate, magnesium sulfate, a barium sulfate, a magnesium hydroxide, hydroxyapatite, calcium hydrogenphosphate, sepiolite, zonolite, boric-acid aluminum, a carbon fiber, a kaolin, straw SUTONAITO, talc, a montmorillonite, a bloating tendency fluorine mica system mineral, and a mica, for example.

[0047] Moreover, two or more kinds can also be used combining these. Although what is usually used for thermoplastics can be used as an example of a desirable glass fiber and there is especially no limit in the diameter of fiber, or die length, a diameter may use any of the chopped strand which are 5-25micro, roving, and a milled fiber, for example. When using a chopped strand, in 0.1 to 6mm, the die length can choose suitably and can use.

[0048] The thing which made the well-known silane system coupling agent usually adhere to the front face may be used for an inorganic bulking agent. As an example of a silane coupling agent, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, etc. can be used.

[0049] as the loadings in the above-mentioned constituent of this invention — a polyamide — 30 - 70 weight section — it is the range of 35 - 67 weight section preferably. When there are few loadings than 30 weight sections, the fluidity of resin worsens and it becomes difficult to obtain the good mold goods of surface glossiness. Moreover, if [ than 70 weight sections ] more, rigidity on the strength runs short as an ingredient in which a metal alternative is possible.

[0050] as an inorganic bulking agent — 70 - 30 weight section — it is 65 - 33 weight section preferably. If [ than 70 weight sections ] more, it will become difficult for the fluidity of resin to worsen and to obtain the good mold goods of surface glossiness. Moreover, when there are few loadings than 30 weight sections, rigidity on the strength runs short as an ingredient in which a metal alternative is possible.

[0051] A copper compound can also be further blended with the constituent of this invention preferably. As the example, a copper chloride, a copper bromide, copper fluoride, copper iodide, thiocyanic acid copper, a copper nitrate, copper acetate, copper naphthenate, capric-acid copper, lauric-acid copper, stearin acid copper,

acetylacetone copper, copper(I) oxide, copper(II) oxide, etc. are mentioned, and especially desirable things are halogenation copper, such as copper iodide, and copper acetate in this invention, for example.

[0052] The addition of the above-mentioned copper compound is 10-1000 ppm on the basis of the copper in a copper compound to polyamide resin, and is 50-800 ppm especially preferably. When it becomes difficult to fully demonstrate the effectiveness of weatherproof amelioration when an addition is less than 10 ppm and an addition exceeds 1000 ppm, the weatherproof amelioration effectiveness is saturated, and the increment effectiveness in an addition is not acquired, but the corrosion to metals, such as a polymerization reactor, an extruder, and a making machine, the corrosion of the metal inserted in mold goods, etc. become easy to take place conversely.

[0053] Moreover, as for the copper compound in this invention, it is more desirable to use together with an iodine compound and to use. As an iodine compound, potassium iodide, magnesium iodide, ammonium iodide, etc. can be illustrated, and an iodine simple substance is sufficient, for example. It is potassium iodide more preferably. the desirable loadings of an iodine compound — polyamide resin — receiving — the gram atom ratio ([iodine] / [copper]) of an iodine element and a copper element — 5-30 — it is 10-25 more preferably. If it becomes smaller than 5, sufficient weatherproof improvement effect will not be acquired, but if it becomes large from 30, the corrosion to metals, such as a polymerization reactor, an extruder, and a making machine, the corrosion of the metal inserted in mold goods, etc. will become easy to take place, for example.

[0054] What is necessary is for there to be especially no limit in combination, mixing, and the kneading approaches and those sequence at the time of manufacturing the strengthening polyamide resin in this invention, and just to mix it in them by the mixer usually used, for example, a Henschel mixer, the tumbler, a ribbon blender, etc. As a kneading machine, a monpodium or a biaxial extruder is usually used.

[0055] The mold goods by this invention are manufactured as a constituent pellet with an above-mentioned extruder, and are obtained by fabricating this pellet in the configuration of arbitration by compression molding, injection molding, extrusion molding, etc. The approach of fabricating with injection molding as the condition in that case in the range whose molding temperature is 250-310 degrees C, and the range whose die temperature is 40-120 degrees C can be illustrated.

[0056] The coloring agent which contains the additive, for example, the oxidation, the heat, the stabilizer to ultraviolet ray degradation and the inhibitor, the lubricant and the release agent, the usual color, and usual pigment beyond one sort or it in the strengthening polyamide resin of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention, a nucleation agent, a foaming agent, a plasticizer, an inorganic filler, a flame retarder, an antistatic agent, etc. can be added suitably.

[0057] The Plastic solid by this invention can be especially used for mold goods for housing components, such as mold goods for autoparts, such as for example, an outer door handle, a wheel cap, a roof rail, the door mirror base, a room mirror arm, and a sunroof deflector, a door handle, a crescent sash lock, and France dropping, preferably.

[0058]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the evaluation approach is as follows.

[Sulfuric-acid relative viscosity] JIS According to K6810, a 1g polymer is dissolved in 100ml of sulfuric acids of concentration 95.5%, and it measures at 25 degrees C.

[0059] [End amino-group concentration [ (unit: milliequivalent/kg) ]] sample was dissolved in the phenol 90%, and it titrated and computed with 1 / 50 convention hydrochloric acid at 25 degrees C.

The [end carboxyl group concentration (unit: milliequivalent/kg)] sample was dissolved in 160-degree C benzyl alcohol, and it titrated and computed as an indicator with the ethylene glycol solution of a 1-/decanormal potassium hydroxide using the phenolphthalein.

[0060] as the quantum approach of the copper element in a [quantum of copper element and iodine element] polyamide resin Plastic solid, and an iodine element — the quantum of the copper element after pulverizing a Plastic solid — the quantum of an iodine element measured the combustion residue of a sample by the ICP method after adjustment with the hydrochloric-acid water solution, and measured the sample by the ion electrode method after a boiling-water extract.

[0061] [Decision of ring content polymer unit concentration in polyamide] ring content polymer unit concentration makes sample concentration 2 % of the weight, and deuteration triphloroacetic acid is used for it as a solvent, and it is FT-NMR made from Bruker. 1 H-NMR was measured using DPX400. The terms and conditions of measurement are described below.

[0062]

Measurement temperature 30-degree-C pulse width 2.5microsec pulse repetition period 3.0 Count of sec addition It faced determining a chemical shift value 128 times, and determined, using a tetramethylsilane as a primary standard.

[0063] Using an IS[ by [mechanical physical-properties] Toshiba Machine Co., Ltd. ]-50EP injection molding machine, the ASTM type 1 with a thickness of 3mm is fabricated in screw-speed 200rpm and a process condition with a resin temperature of 290 degrees C, this piece of shaping is made into a physical-properties test sample, and it is ASTM, respectively. According to D638 and D790, \*\*\*\* fracture strength and a bending elastic modulus were measured.

[0064] [Ultraviolet-rays xanthochroism] SPECTRONICS It evaluated using the ENF-260 C/J black light made from CORPORATION. The exposure side was exposed under the room temperature in 145x45mm for 8 hours on conditions with a distance [ of the ultraviolet-rays wavelength of 254 micrometers, ultraviolet-rays on-the-strength



420 microwatt/cm<sup>2</sup>, a sample, and an ultraviolet ray lamp ] of 15cm. The shaping plate color tone before and behind exposure was measured, and it asked for b value change using color difference meter ND[ by Nippon Denshoku Co., Ltd. ]-300A. It can be judged that xanthochroism-proof is good, so that the color difference (deltab) is small.

[0065] Using the ISby [gloss retention after ultraviolet-rays exposure] Toshiba Machine [ Co., Ltd. ] Co., Ltd.150E injection molding machine, with the cylinder temperature of 290 degrees C, and the die temperature of 120 degrees C, the injection pressure and the injection speed were suitably adjusted so that an injection time might become about 1.5 seconds, and the 100x90x3mm injection-molding plate was obtained.

[0066] This injection-molding plate was exposed at the black panel temperature of 83 degrees C for 600 hours using the xenon arc type accelerated weathering machine (XENOTEST[ by the atlas company ] 1200CPS). As the evaluation approach of gloss retention, the shaping plate gloss before and behind exposure is measured, and the ratio of the value after exposure to the value before exposure is expressed with a percentage. The gloss value measured Gs60" for the center section of the obtained test piece according to JIS-K7150 using the Horiba handy glossmeter IG 320.

[0067] Polyamide [ which was used in the example and the example of a comparison ], and [inorganic bulking agent] [polyamide] a1: Nylon 66 / 6I copolymer; it created according to the example 1 of manufacture.

[0068] a2:Nylon 66; — Reona by Asahi Chemical Industry [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. 1300a — Lenny 6002 by 3:nylon MXD6; Mitsubishi Engineering-plastics company [0069] [inorganic bulking agent] b1: — glass fiber Trade name by the Asahi Fiberglass company CS03JA416 Diameter of average fiber 10 micrometerb2:straw SUTONAITO a wood — Formation — a shrine — make — a trade name — VM- 8 N [0070] [triazine derivative] c1:2-(2-hydroxy-4-hexyloxy-phenyl)-4 and 6-diphenyl-1,3,5-triazine trade name 1577FFc2: — 1, 3, and 5-tris TINUBIN (3 5 [ A0-20 [0071] ] — G t-butyl-4-hydroxybenzyl-S-triazine — 2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) trione trade name ADEKA stub) [Phosphite compound] d1: Screw (2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl)

Pentaerythritoldiphosphite trade name ADEKA stub Weight percentage reduction in PEP-36310 degree C 5%d2: Bis (2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphite trade name ADEKA stub Weight percentage reduction in PEP-24G310 degree C 10% [0072] d3: Tetrakis (2, 4-G t-buthylphenyl) -4, 4'-biphenylene diphosphite trade name Weight percentage reduction in P-EPQ310 degree C 15%d4: Tris (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite trade name IRUGAFOSU 168310 degree C weight percentage reduction 36% [0073]

[The example 1 of manufacture] (Manufacture of Nylon 66 / 6I copolymer) The nitrogen purge was fully carried out, having been easy to teach 0.5kg of equimolar salts and 2.5kg of pure water of an adipic acid, 2.0kg of equimolar salts of a hexamethylenediamine and isophthalic acid, and a hexamethylenediamine to a 5l. autoclave, and stirring it. The temperature up of the temperature was carried out from a room temperature to 220 degrees C in about 1 hour, continuing stirring.

[0074] Then, the temperature up of the temperature was carried out to 260 degrees C over about 2 hours, removing water out of the system of reaction so that the internal pressure of an autoclave may be set to 1.77MPa(s). The afterbaking was stopped, the autoclave was sealed, it cooled to the room temperature over about 8 hours, and about 2kg polymer was obtained. The obtained polymer was ground, solid state polymerization was carried out at 200 degrees C under the nitrogen air current for 8 hours using the 10l. evaporator, and molecular weight was raised further.

[0075] Sulfuric-acid relative viscosity (etar: 100ml [ of polymer 1g/95.5% sulfuric acids ] 25 degree-C measurement) was set to 2.30 from 1.38 by solid state polymerization. Moreover, the end carboxyl group concentration of the obtained polyamide was 102, end amino-group concentration was 54, and the end carboxyl group ratio was 65%.

[0076]

[The example 2 of manufacture] It was easy to prepare 0.50kg of equimolar salts of an adipic acid, 2.00kg of equimolar salts of a hexamethylenediamine and isophthalic acid, and a hexamethylenediamine, 0.015kg of adipic acids, and 2.5kg of pure water into the autoclave of 5L, and it was stirred. It is N2 enough. After permuting, the temperature up of the temperature was carried out over about 1 hour from a room temperature to 220 degrees C, stirring.

[0077] Under the present circumstances, although internal pressure was set to 1.77MPa(s) by natural \*\* by the steam in an autoclave, heating was continued further, removing water out of the system of reaction so that it may not become the pressure of 1.77 or more MPas. When the 2 more hours after internal temperature reached 260 degrees C, the draining valve of a stop and an autoclave was stopped and heating was cooled to the room temperature over about 8 hours.

[0078] The autoclave after cooling was opened, and about 2kg polymer was taken out and ground. The obtained grinding polymer was put into the evaporator of 10L, and carried out solid state polymerization at 200 degrees C under the nitrogen air current for 8 hours. Sulfuric-acid relative viscosity (etar: 100ml [ of polymer 1g/95.5% sulfuric acids ] 25 degree-C measurement) was set to 2.04 from 1.33 by solid state polymerization. Moreover, the end carboxyl group concentration of the obtained polyamide was 155, end amino-group concentration was 31, and the end carboxyl group ratio was 83%.

[0079]

[Examples 1-4] The triazine derivative and the phosphite compound were mixed with the loadings shown in Table 1 at the polyamide resin 100 weight section obtained in the example 1 of manufacture, melting kneading was carried out with the extruder, and the polyamide resin pellet was obtained, respectively. It fabricated using this polyamide resin pellet, and ultraviolet-rays exposure assessment was performed. The result is shown in Table 1.

[0080] As a result shows, by blending a specific triazine derivative and a specific phosphite compound with the ring



content polyamide resin by this invention which is in the specific sulfuric-acid relative viscosity range, and is in the specific end carboxy group ratio range shows that the constituent which has the outstanding ultraviolet-rays-proof xanthochroism and gloss holdout is obtained.

[0081]

[Example 5] Consider as a polyamide, and mix d1 for c1 as 50 weight sections and a triazine derivative, and the 0.1 weight section is mixed for a1 as the 0.1 weight section and a phosphite compound. A TEMby Toshiba Machine Co., Ltd. 35phi biaxial extruder (laying temperature of 280 degrees C, screw-speed 300rpm) is supplied from a feed hopper. Furthermore, the melting kneading object which supplied 50 weight sections and was extruded from the spinning port in b1 was cooled and pelletized by the shape of a strand as an inorganic bulking agent from side feed opening, and the strengthening polyamide resin constituent was obtained. The obtained constituent is fabricated and the result of having evaluated the xanthochroism and gloss retention after UV irradiation is shown in Table 2. It turns out that after UV irradiation has little discoloration and, as for the mold goods which may have the constituent of this invention used, it has high gloss retention.

[0082]

[Examples 6 and 7] When manufacturing a strengthening polyamide resin constituent in an example 5, it carried out like the example 5 except having changed the class and loadings of a polyamide, an inorganic bulking agent, a triazine derivative, and a phosphite compound, as shown in Table 2, respectively. The evaluation result is shown in Table 2.

[0083]

[The examples 1 and 2 of a comparison] When manufacturing a strengthening polyamide resin constituent in an example 5, it carried out like the example 5 using the polyamide resin obtained in the example 2 of manufacture as a polyamide except having used only the triazine derivative in the example 2 of a comparison using neither the triazine derivative nor the phosphite compound in the example 1 of a comparison. The presentation and an evaluation result are shown in Table 2. Thus, it turns out that neither the ultraviolet-rays-proof allochroic which was excellent like this invention, nor gloss holdout is acquired even if any of a triazine derivative and a phosphite compound are missing.

[0084]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリアミド				
種類	a1	a1	a2+a3	a1
カー	2.30	2.30	2.10	2.30
カルボキシ基比率	65	65	72	65
トリアジン誘導体				
重量部	c1	c1	c1	c2
	0.20	0.20	0.40	0.30
ホスファイト化合物				
重量部	d1	d2	d3	d4
	0.20	0.40	0.40	0.30
紫外線黄変性				
(Δb)	4	4	4	4
光沢保持率				
(%)	94	86	82	80

[0085]

[Table 2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
ポリアミド					
種類	a1	a2+a3	a1	製造例 2	製造例 2
重量部	50	10+40	65	50	50
無機充填剤					
種類	b1	b1+b2	b1	b1	b1
重量部	50	35+15	35	50	50
トリアジン誘導体	c1	c1	c1		c1
重量部	0.10	0.20	0.15	—	0.10
スチレン化合物	d1	d2	d3		
重量部	0.10	0.25	0.20	—	—
引張強さ (MPa)	230	200	190	230	230
曲げ弾性率 (GPa)	15.4	14.4	14.4	15.0	15.4
紫外線黄変性 (Δb)	4	5	7	18	8
光沢保持率 (%)	93	85	88	22	62

[0086]

[Effect of the Invention] When the strengthening polyamide resin and the polyamide resin constituent of this invention are made with a Plastic solid, they have the xanthochroism-proof and gloss holdout which were excellent as compared with the conventional thing, and can use them suitable for broad fields, such as automobile exterior parts, industrial supplies, etc. which were metal goods especially conventionally, such as an outer door handle, a wheel cap, a roof rail, a door mirror stay, a room mirror arm, a wiper arm, a sunroof deflector, a cover, a lever for doors, a lever for apertures, a chair, and \*\*\*\*.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-115014

(P2001-115014A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/3492		5/3492	
5/524		5/524	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-301212

(22) 出願日 平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 渡辺 春美

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72) 発明者 西帯野 勝家

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 屋外及び屋内にて紫外線に曝される使用条件下でも、黄変の少なく良好な表面光沢を維持した成形品が得られる芳香環含有ポリアミド樹脂及び強化芳香環含有ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) が 1.5 ~ 2.8 の範囲にあり、カルボキシル末端基比率が 55 ~ 85 % の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を 3 ~ 90 モル% 含有するポリアミド樹脂、無機充填剤、トリアジン誘導体及びホスファイト化合物からなるポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) が1.5～2.8の範囲にあり、末端カルボキシル基比率が55～85%の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を3～90モル%含有するポリアミド樹脂100重量部に対し、トリアジン誘導体を0.05～0.5重量部及びホスファイト化合物0.05～0.5重量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ホスファイト化合物がペンタエリスリトール型ホスファイトである請求項2記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 トリアジン誘導体がヒドロキシフェニルトリアジン類であることを特徴とする請求項2記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載のポリアミド樹脂30～70重量部と無機充填剤70～30重量部とを含有し、かつ該ポリアミド樹脂100重量部に対しトリアジン誘導体0.05～0.5重量部及びホスファイト化合物0.05～0.5重量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ホスファイト化合物がペンタエリスリトール型ホスファイトである請求項4記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 トリアジン誘導体がヒドロキシフェニルトリアジン類であることを特徴とする請求項4記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車や住宅の外装及び内装部品に適した組成物に関し、更に詳しくは、紫外線に曝される環境下においても黄変の少ない成形品を得ることができるポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、機械的および熱的性質並びに耐油性に優れているため、自動車や電気・電子製品等の部品に広く用いられている。また、近年、その構成単位に芳香環を含む半芳香族ポリアミド樹脂、又は脂肪族ポリアミド樹脂と半芳香族ポリアミド樹脂とをブレンドしたものにガラス繊維等の無機充填剤を配合した強化ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂単独に比べ、機械的特性、耐熱性、耐薬品性等が大きく向上することにより、従来金属製であった部品を、軽量化および工程の合理化等の観点から強化ポリアミド樹脂製とすることも可能となり、近年積極的にその採用が進められている。

【0003】 しかしながら、ポリアミド樹脂又は強化ポリアミド樹脂組成物から得られた成形品を、屋外又は屋内で紫外線の照射を受ける環境下で用いる場合、紫外線に対する安定性が充分でなく、成形品の変色を生じ、そ

の利用が制限される。特に、その構造単位に芳香環を含むポリアミドを含む組成物を利用した場合には、変色特に黄変が著しく、その利用が更に大きく制限される。

【0004】 これらの課題を解決する方法として、特開平1-156364号公報では、ポリアミド樹脂に無機系着色剤、硫化亜鉛、ハロゲン化銅、ハロゲン化カリウム、及びトリアジン誘導体からなる組成物により耐退色性の優れた着色成形品が得られることが開示されている。しかしながら、その構成単位に芳香環を含むポリアミド樹脂を用いた例に関しては、何等開示されていない。

【0005】 また、特開平3-181561号公報ではナイロン樹脂、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト化合物、ヒンダードアミン光安定剤、及びベンゾトリアゾール紫外線吸収剤を含むポリアミド樹脂組成物が優れた紫外線安定性を示すことが開示されている。この例においても、その構成単位に芳香環を含むポリアミド樹脂を用いた例に関しては、何等開示されていない。その構成単位に芳香環を含むポリアミドを用いた強化ポリアミド樹脂においても、紫外線による退色を抑えることができる技術の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、屋外及び屋内にて紫外線に曝される使用条件下でも、黄変の少ない成形品が得られる芳香環含有ポリアミド樹脂及び強化ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、その構造単位に芳香環を含むポリアミド樹脂の中でその末端カルボキシル基比率が特定の範囲にあること、更には特定のトリアジン誘導体とホスファイト化合物とを併用することにより前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は下記の通りである。

【0008】 1) 硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) が1.5～2.8の範囲にあり、末端カルボキシル基比率が55～85%の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を3～90モル%含有するポリアミド樹脂100重量部に対し、トリアジン誘導体0.05～0.5重量部及びホスファイト化合物0.05～0.5重量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

2) ホスファイト化合物がペンタエリスリトール型ホスファイトである上記2記載のポリアミド樹脂組成物。

【0009】 3) トリアジン誘導体がヒドロキシフェニルトリアジン類であることを特徴とする上記2記載のポリアミド樹脂組成物。

4) 上記1記載のポリアミド樹脂30～70重量部と無機充填剤70～30重量部とを含有し、かつ該ポリアミド樹脂100重量部に対しトリアジン誘導体0.05～

0.5重量部及びホスファイト化合物0.05~0.5重量部含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【0010】5) ホスファイト化合物がペンタエリトリトール型ホスファイトである上記4記載のポリアミド樹脂組成物。

6) トリアジン誘導体がヒドロキシフェニルトリアジン類であることを特徴とする上記4記載のポリアミド樹脂組成物。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリアミド樹脂は、硫酸相対粘度( $\eta_r$ )が1.5~2.8の範囲にあり、末端カルボキシル基比率が55~85%の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を3~90モル%含むポリアミド樹脂である。

【0012】本発明に用いる硫酸相対粘度(以下 $\eta_r$ と記す)は、ポリマー1gに対して95.5%硫酸100mlを使用し、25℃にて測定し得られる値であり、その範囲としては1.5~2.8、好ましくは1.8~2.5、更に好ましくは、2.0~2.5である。 $\eta_r$ が1.5より低いと樹脂組成物が脆くなり、更に、成形時にシリンダーのノズル先端からのドロリングが激しくなり成形できなくなる恐れがある。また $\eta_r$ が2.8より高いと樹脂の溶融粘度が高くなり過ぎて成形性が低下する。

【0013】本発明に用いられるポリアミド樹脂の末端カルボキシル基比率とは、ポリアミドの末端カルボキシル基濃度[COOH]と末端アミノ基濃度[NH<sub>2</sub>]との総和に対する末端カルボキシル基濃度(いずれの濃度単位もミリ当量/kgポリマーである)の割合を百分率にて表したものである。

【0014】このカルボキシル末端基比率が55~85%、好ましくは60~75%、更に好ましくは60~70%の範囲にあるポリアミド樹脂が利用できる。この比率が55%未満では、コンパウンド時又は成形時に粘度が上昇し、成形性や成形品外観が大きく低下する。又85%を超える場合には、紫外線を照射した際の変色が著しく好ましくない。

【0015】本発明に用いるポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度の制御方法としては、例えば重合時にモノカルボン酸、ジカルボン酸又はモノアミンを所定量添加することにより可能である。具体的な例としては、酢酸、カプリル酸、カプロン酸、ウンデカン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸、安息香酸等の芳香族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ヘキサミン、オクタミン、デシラミン等の脂肪族モノアミンが利用できる。

【0016】本発明における末端アミノ基濃度(単位:

ミリ当量/kg)及び末端カルボキシル基濃度(単位:ミリ当量/kg)の測定方法としては、末端アミノ基濃度に関しては、所定量の試料を90%フェノールに溶解して、25℃にて1/50規定塩酸で滴定し算出した。又末端カルボキシル基濃度に関しては、所定量の試料を160℃のベンジルアルコールに溶解して、1/10規定水酸化カリウムのエチレングリコール溶液で、指示薬としてフェノールフタレインを使用して滴定し算出した。

【0017】本発明におけるポリアミド中の芳香環含有ポリマー単位とは、芳香環を含むアミノカルボン酸由来の単位、及びジカルボン酸又はジアミンのいずれかに芳香環を含む、ジカルボン酸とジアミンとの塩由来の単位を意味する。例えばテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるヘキサメチレンテレフタラミド塩単独で重合し得られる半芳香族ポリアミド樹脂においてはヘキサメチレンテレフタラミドからなる繰返し単位のみで構成されており、すなわち芳香環含有ポリマー単位濃度として100モル%と表される値である。

【0018】芳香環含有ポリマー単位濃度が3モル%より少ない場合には、金属代替可能な機械的強度や寸法変化等の特性を満たす材料が得られず、更に降雨が伴うような屋外暴露では水分による劣化の影響が大きく好ましくない場合が多い。また、90モル%より多い場合は耐黄変性が改善されないばかりか、成形性や耐衝撃性が低下し、好ましくない場合が多い。

【0019】ポリアミド中の芳香環含有ポリマー単位濃度の測定方法としては、例えばNMRを用いて、重硫酸や重水素化トリフロロ酢酸等を溶媒として、試料であるポリアミドを溶解し測定する方法が利用できる。又、ポリアミド成分を加水分解等により化学分解し、得られたモノマーをガスクロマトグラフィー等の分析手段を用いて同定する方法を利用することもできる。

【0020】本発明においては試料濃度2重量%、溶媒として重水素化トリフロロ酢酸を用い、Brucker社製FT-NMR DPX400を用いて<sup>1</sup>H-NMRを測定した。化学シフト値を決定するに際しては、テトラメチルシランを基準物質として用い決定した。

【0021】本発明におけるポリアミドとしては、半芳香族ポリアミド単独、結晶性半芳香族ポリアミドと非晶性半芳香族ポリアミドとの混合物、半芳香族ポリアミドと脂肪族ポリアミドとの混合物のいずれも、全ポリアミド中その芳香環含有ポリマー単位濃度が本発明の範囲内にあれば問題なく用いることができる。本発明に用いることのできる脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、またはこれらの共重合体等を用いることができる。

【0022】具体的な結晶性半芳香族ポリアミドの例としては、例えばテレフタル酸とヘキサメチレンジアミン

とから得られるヘキサメチレンテレフタラミド単位（以下6 Tポリマー単位と記す）、イソフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンイソフタラミド単位（以下6 Iポリマー単位と記す）、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるメタキシリレンジアジパミド単位（以下MXD 6ポリマー単位と記す）、テレフタル酸とノナンジアミンとから得られるノナンジアミンテレフタラミド単位（以下9 Tポリマー単位と記す）等が例示でき、これらから選ばれた少なくとも1つの単位とアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンジアジパミド単位（以下6 6ポリマー単位と記す）、カプロラクタム単位（以下6 ポリマー単位と記す）、ヘキサメチレンドデカミド単位（以下6 1 2ポリマー単位と記す）等との共重合体が挙げられる。

【0023】また、非晶性半芳香族ポリアミドの例としては、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、ビス（4-アミノ-メチルヘキシル）メタン、ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸、イソフタル酸、カプロラクタムから得られるポリアミド、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-メチル-5-エチルシクロヘキシル）メタン、ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸、イソフタル酸、カプロラクタムから得られる非晶性ポリアミド等が挙げられる。

【0024】本発明において特に好ましい芳香環含有ポリマー単位を有するポリアミドとしては、6 6成分が70～95重量%、および6 I成分が5～30重量%であるポリアミド6 6/6 I共重合体であり、さらに特に好ましいのは、6 6成分が72～93重量%、6 I成分が7～28重量%である共重合体である。

【0025】6 I成分が5重量%より少ないと、優れた成形外観を有し、耐候性に優れた成形品が得られず、6 I成分が30重量%より多いと、金型内で十分な冷却時間を取らなければ、優れた表面外観を有する成形品が得られなかったり、あるいは成形品が金型から離型し難くなり、生産性が悪くなる、という懸念がある。

【0026】本発明におけるポリアミドの製造は、例えばアジピン酸、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの塩から熔融重合法、固相重合法、塊状重合法、溶液重合法、またはこれらを組み合わせた方法等によって、重合を行う方法を利用してよい。また、例えば、アジピン酸クロライド、イソフタル酸クロライドとヘキサメチレンジアミンから溶液重合、界面重合等の方法によってもよい。これらの中で、熔融重合もしくは熔融重合と固相重合の組み合わせによる方法が、本発明においては経済上の観点からもより好ましく用いられる。

【0027】本発明に用いられるトリアジン誘導体としては、ヒドロキシフェニルトリアジン類が好ましく、その例としては、例えば2, 4, 6-トリス（2-ヒドロ

キシ-4-オクチルオキシフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル）-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル）-4, 6-ビス（2, 4-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、

【0028】2-（2, 4-ジヒドロキシフェニル）-4, 6-ビス（2, 4-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス（2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル）-6-（2, 4-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル）-4, 6-ビス（4-メチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、

【0029】2-（2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル）-4, 6-ビス（2, 4-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス（2'-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス（2'-ヒドロキシ-4'-n-ヘキシルオキシフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、および2, 4, 6-トリス（2'-ヒドロキシ-4'-エトキシカルボニルメトキシフェニル）-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

【0030】上記トリアジン誘導体の添加量としてはポリアミド樹脂100重量部に対して0.05～0.5重量部、好ましくは0.08～0.3重量部である。添加量が0.05重量部未満の場合にはその効果が充分ではない場合がある。添加量が0.5重量部を超える場合にはその配合効果が飽和してしまい経済的ではなく、また成形品の外観を損なう場合がある。

【0031】本発明で用いるホスファイト化合物としては特に制限はないが、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、

【0032】トリス（2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ホスファイト、トリ（ブトキシエチル）ホスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）-ジホスファイト、4, 4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト（但し、アリキルは炭素数12～15程度）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-tert-ブチルフェノール）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、



【0033】トリス（ビフェニル）ホスファイト、テトラ（トリデシル）1, 1, 3-トリス（2-メチル-5- $\alpha$ -ブチル-4- $\alpha$ -ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4, 4'- $\alpha$ -ブチリデンビス（3-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール）ジホスファイト、テトラ（C1~C15混合アルキル）-4, 4'- $\alpha$ -イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、

【0034】トリス（モノ、ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、4, 4'- $\alpha$ -イソプロピリデンビス（2- $\alpha$ -ブチルフェノール）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、9, 10- $\alpha$ -ジヒドロ-9- $\alpha$ -オキサ-9- $\alpha$ -オキサ-10- $\alpha$ -ホスファフェナンスレン-10- $\alpha$ -オキサイド、トリス（3, 5- $\alpha$ -ブチル-4- $\alpha$ -ヒドロキシフェニル）ホスファイト、水素化-4, 4'- $\alpha$ -イソプロピリデンジフェニルポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・ビス（4, 4'- $\alpha$ -ブチリデンビス（3-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール））・1, 6-ヘキサノールジホスファイト、ヘキサトリデシル-1, 1, 3-トリス（2-メチル-4- $\alpha$ -ヒドロキシ-5- $\alpha$ -ブチルフェノール）ジホスファイト、トリス（4, 4'- $\alpha$ -イソプロピリデンビス（2- $\alpha$ -ブチルフェノール））ホスファイト、トリス（1, 3-ステアロイルオキシイソプロピル）ホスファイト、

【0035】2, 2-メチレンビス（4, 6- $\alpha$ -ブチルフェニル）オクチルホスファイト、2, 2-メチレンビス（3-メチル-4, 6- $\alpha$ -ブチルフェニル）2-エチルヘキシルホスファイト、テトラキス（2, 4- $\alpha$ -ブチル-5-メチルフェニル）-4, 4'- $\alpha$ -ビフェニレンジホスファイトおよびテトラキス（2, 4- $\alpha$ -ブチルフェニル）-4, 4'- $\alpha$ -ビフェニレンジホスファイトなどが挙げられる。

【0036】さらに、好ましいホスファイト化合物としてペンタエリスリトール型ホスファイト化合物が挙げられる。ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物の具体的な例としては、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・フェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・メチル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・2-エチルヘキシル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・イソデシル・ペンタエリスリトールジホスファイト、

【0037】2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・ラウリル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・イソトリデシル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・ステアリル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・シクロヘキシル

・ペンタエリスリトールジホスファイト、

【0038】2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・ベンジル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・エチルセロソルブ・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・ブチルカルビトール・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・オクチルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・ノニルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、

【0039】ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・2, 6- $\alpha$ -ブチルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・2, 4- $\alpha$ -ブチルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、

【0040】2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・2, 4- $\alpha$ -オクチルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・2-シクロヘキシルフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル・フェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0041】中でも、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられ、特にビス（2, 6- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましい。

【0042】本発明において、硫酸相対粘度（ $\eta_r$ ）が1.5~2.8の範囲にあり、カルボキシル末端基比率が55~85%の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を3~90モル%含有するポリアミド樹脂と無機充填剤とからなるポリアミド樹脂組成物の場合には、空气中で測定した熱重量分析曲線における310℃での重量減少率が10重量%未満であるホスファイト化合物を用いることが特に好ましい。

【0043】熱重量分析曲線は、リガクデンキ（株）製

の熱分析装置TG-DTAを用いて、20℃/分の昇温速度条件で測定して得られた曲線をいう。空气中で測定した熱重量分析曲線における310℃における重量減少率は、室温から上記条件にて昇温し、310℃到達時点での重量減少率を意味し、この値が10重量%を超える場合にはコンパウンドを調製する際、あるいは成形体を製造する際の加熱によって分解するので十分な改良効果が得られない。

【0044】上記ホスファイト化合物の添加量としてはポリアミド樹脂100重量部に対して0.05~0.5重量部、好ましくは0.08~0.3重量部である。添加量が0.05重量部未満の場合にはその効果が充分ではない場合がある。添加量が0.5重量部を超える場合にはその配合効果が飽和してしまい経済的ではなく、また成形品の外観を損なう場合がある。

【0045】次に、硫酸相対粘度( $\eta_r$ )が1.5~2.8の範囲にあり、カルボキシル末端基比率が55~85%の範囲にあり、且つ少なくともその構造中に芳香環含有ポリマー単位を3~90モル%含有するポリアミド樹脂と無機充填剤とからなるポリアミド樹脂組成物について説明する。

【0046】ポリアミド樹脂に関しては前述の通りである。本発明に用いられる無機充填剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス繊維、ミルドファイバー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸水素カルシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、炭素繊維、カオリン、ワラストナイト、タルク、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びマイカ等の無機充填剤が例示できる。

【0047】またこれらを2種類以上組み合わせることもできる。好ましいガラス繊維の例としては、通常熱可塑性樹脂に使用されているものを使うことができ、繊維径や長さ特に制限はないが、例えば直径が5~25 $\mu$ のチョップドストランド、ロービング、ミルドファイバーのいずれを使用しても良い。チョップドストランドを用いる場合には、その長さが0.1から6mmの範囲で適宜選択して用いることができる。

【0048】無機充填剤は、その表面に通常公知のシラン系カップリング剤を付着させたものを用いても良い。シランカップリング剤の例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが利用できる。

【0049】本発明の上記組成物における配合量としては、ポリアミドは30~70重量部、好ましくは35~67重量部の範囲である。30重量部より配合量が少な

い場合には樹脂の流動性が悪くなり、表面光沢性の良い成形品を得ることが困難となる。又、70重量部より多いと金属代替可能な材料として強度剛性が不足する。

【0050】無機充填剤としては70~30重量部、好ましくは65~33重量部である。70重量部より多いと樹脂の流動性が悪くなり表面光沢性の良い成形品を得ることが困難となる。又、30重量部より配合量が少ない場合には金属代替可能な材料として強度剛性が不足する。

【0051】本発明の組成物には更に銅化合物も好ましく配合することができる。その例としては、例えば、塩化銅、臭化銅、フッ化銅、ヨウ化銅、チオシアン酸銅、硝酸銅、酢酸銅、ナフテン酸銅、カブリン酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、アセチルアセトン銅、酸化銅(I)、及び酸化銅(II)等が挙げられ、本発明で特に好ましいのは、ヨウ化銅等のハロゲン化銅、及び酢酸銅である。

【0052】上記銅化合物の添加量はポリアミド樹脂に対して、銅化合物中の銅を基準として10~1000ppmであり、特に好ましくは50~800ppmである。添加量が10ppm未満の場合には、耐候性改良の効果を十分に発揮させることが困難となり、また添加量が1000ppmを超える場合には、耐候性改良効果が飽和してしまい、添加量増加効果が得られず、逆に、例えば重合反応器、押出機、成形機等の金属に対する腐食、成形品内にインサートされた金属の腐食等が起こり易くなる。

【0053】また、本発明における銅化合物は、ヨウ素化合物と併用して用いることがより好ましい。ヨウ素化合物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化アンモニウムなどを例示でき、ヨウ素単体でも良い。より好ましくはヨウ化カリウムである。ヨウ素化合物の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂に対してヨウ素元素と銅元素のグラム原子比率([ヨウ素]/[銅])が5~30、より好ましくは10~25である。5より小さくなると十分な耐候性改善効果がえられず、30より大きくなると、例えば重合反応器、押出機、成形機等の金属に対する腐食、成形品内にインサートされた金属の腐食等が起こり易くなる。

【0054】本発明における強化ポリアミド樹脂を製造する際の、配合、混合、及び混練方法やそれらの順序には特に制限はなく、通常用いられる混合機、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダー等で混合すればよい。混練機としては、通常、単軸又は2軸の押出機が用いられる。

【0055】本発明による成形品は、上述の押出機により組成物ペレットとして製造し、このペレットを圧縮成形、射出成形、押出成形等により任意の形状に成形することによって得られる。その場合、例えば射出成形では、その条件として、例えば、成形温度が250~31

0℃の範囲、金型温度が40～120℃の範囲にて成形する方法が例示できる。

【0056】本発明の強化ポリアミド樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、1種またはそれ以上の通常の添加剤、例えば、酸化、熱、および紫外線劣化に対する安定剤及び禁止剤、潤滑剤および離型剤、染料及び顔料を含む着色剤、核形成剤、発泡剤、可塑剤、無機充填材、難燃剤、帯電防止剤などを適宜添加することができる。

【0057】本発明による成形体は、例えば、アウタードアハンドル、ホイールキャップ、ルーフレール、ドアミラーベース、ルームミラーアーム、サンルーフデフレクター、等の自動車部品用成形品、ドアハンドル、クレセント、フランス落とし、等の住宅部品用成形品に特に好ましく利用できる。

#### 【0058】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。尚、評価方法は下記の通りである。

【硫酸相対粘度】JIS K6810に従って、1gのポリマーを95.5%濃度の硫酸100mlに溶解し、25℃で測定を行う。

【0059】【末端アミノ基濃度（単位：ミリ当量/kg）】試料を90%フェノールに溶解して、25℃にて1/50規定塩酸で滴定し算出した。

【末端カルボキシル基濃度（単位：ミリ当量/kg）】試料を160℃のベンジルアルコールに溶解して、1/10規定水酸化カリウムのエチレングリコール溶液で、指示薬としてフェノールフタレインを使用して滴定し算出した。

【0060】【銅元素及びヨウ素元素の定量】ポリアミド樹脂成形体中の銅元素及びヨウ素元素の定量方法としては、成形体を粉碎後、銅元素の定量は試料の燃焼残分を塩酸水溶液にて調整後ICP法にて、ヨウ素元素の定量は試料を沸騰水抽出後イオン電極法にて測定した。

【0061】【ポリアミド中の芳香環含有ポリマー単位濃度の決定】芳香環含有ポリマー単位濃度は、試料濃度を2重量%とし、溶媒として重水素化トリフロロ酢酸を用い、Brucker社製FT-NMR DPX400を用いて<sup>1</sup>H-NMRを測定した。測定の諸条件を以下に記す。

#### 【0062】

測定温度 30℃  
パルス幅 2.5 μsec  
パルス繰返し時間 3.0 sec  
積算回数 128回

化学シフト値を決定するに際しては、テトラメチルシランを基準物質として用い決定した。

【0063】【機械的物性】東芝機械（株）製IS-50

EP射出成形機を用いて、スクリー回転数200rpm、樹脂温度290℃の成形条件にて、厚さ3mmのASTMタイプ1を成形し、この成形片を物性測定用試料とし、それぞれASTM D638及びD790に従って引張破断強さ、及び曲げ弾性率を測定した。

【0064】【紫外線黄変性】SPECTRONICS CORPORATION社製ENF-260C/J紫外線照射装置を用いて評価した。照射面は145×45mmの範囲で紫外線波長254μm、紫外線強度420μW/cm<sup>2</sup>、試料と紫外線ランプの距離15cmの条件にて室温下8時間暴露した。暴露前後の成形板色調を測定し、日本電色社製色差計ND-300Aを用いてb値の変化を求めた。色差(Δb)が小さい程耐黄変性が良好であると判断できる。

【0065】【紫外線暴露後の光沢保持率】東芝機械（株）社製IS150E射出成形機を用いて、シリンダー温度290℃、金型温度120℃で、充填時間が約1.5秒になるように射出圧力、及び射出速度を適宜調整し、100×90×3mmの射出成形板を得た。

【0066】この射出成形板をキセノンアーク式促進耐候試験機（アトラス社製XENOTEST 1200CPS）を用いてブラックパネル温度83℃にて600時間暴露した。光沢保持率の評価方法としては、暴露前後の成形板グロスを測定し、暴露前の値に対する暴露後の値の比を百分率にて表す。光沢値は得られた試験片の中央部を堀場製ハンディー光沢計IG320を用いてJIS-K7150に準じてGs60°を測定した。

【0067】【実施例及び比較例にて使用したポリアミド及び無機充填剤】

【ポリアミド】

a1：ナイロン66/6I共重合体；製造例1に従って作成した。

【0068】a2：ナイロン66；旭化成工業（株）社製レオナ1300

a3：ナイロンMXD6；三菱エンジニアリングプラスチック（株）社製レニー6002

【0069】【無機充填剤】

b1：ガラス繊維 旭ファイバークラス（株）社製  
商品名 CS03JA416 平均繊維径 10μm

b2：ワラストナイト 林化成（株）社製  
商品名 VM-8N

【0070】【トリアジン誘導体】

c1：2-（2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル）-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン

商品名 TINUBIN 1577FF

c2：1,3,5-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-S-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン

商品名 アデカスタブ A0-20

【0071】[ホスファイト化合物]

d1:ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)

ペンタエリスリトールジホスファイト

商品名 アデカスタブ PEP-36

310℃での重量減少率 5%

d2:ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト

商品名 アデカスタブ PEP-24G

310℃での重量減少率 10%

【0072】d3:テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスファイト

商品名 P-EPQ

310℃での重量減少率 15%

d4:トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

商品名 イルガフォス168

310℃での重量減少率 36%

【0073】

【製造例1】(ナイロン66/6I共重合体の製造) アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.0kgとイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩0.5kg及び純水2.5kgを5リットルオートクレープに仕込み良く攪拌しながら、十分に窒素置換した。攪拌を継続しながら温度を室温から220℃まで約1時間で昇温した。

【0074】この後、オートクレープの内圧を1.77MPaになるよう水を反応系外に除去しながら約2時間かけて温度を260℃に昇温した。その後加熱をやめ、オートクレープを密閉し、約8時間かけて室温まで冷却し、約2kgのポリマーを得た。得られたポリマーを粉碎し、10リットルのエバポレータを用い、窒素気流下200℃で8時間固相重合して分子量をさらに上げた。

【0075】固相重合によって硫酸相対粘度( $\eta_r$ :ポリマー1g/95.5%硫酸100ml 25℃測定)は、1.38から2.30になった。また得られたポリアミドは、末端カルボキシル基濃度が102であり、末端アミノ基濃度は54であり、末端カルボキシル基比率は65%であった。

【0076】

【製造例2】アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.00kgとイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩0.50kgおよびアジピン酸0.015kg、および純水2.5kgを5Lのオートクレープの中に仕込みよく攪拌した。充分N<sub>2</sub>置換した後、攪拌しながら温度を室温から220℃まで約1時間かけて昇温した。

【0077】この際、オートクレープ内の水蒸気による自然圧で内圧は1.77MPaになるが、1.77MP

a以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が260℃に到達したら加熱を止め、オートクレープの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。

【0078】冷却後オートクレープを開け、約2kgのポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、10Lのエバポレータに入れ窒素気流下、200℃で8時間固相重合した。固相重合によって硫酸相対粘度( $\eta_r$ :ポリマー1g/95.5%硫酸100ml 25℃測定)は、1.33から2.04になった。また得られたポリアミドは、末端カルボキシル基濃度が155であり、末端アミノ基濃度は31であり、末端カルボキシル基比率は83%であった。

【0079】

【実施例1~4】製造例1で得られたポリアミド樹脂100重量部に表1に示した配合量でトリアジン誘導体とホスファイト化合物とを混合し、押出機にて熔融混練し、それぞれポリアミド樹脂ペレットを得た。このポリアミド樹脂ペレットを用いて成形し、紫外線暴露評価を行った。その結果を表1に示す。

【0080】結果から判るように、本発明による、特定の硫酸相対粘度範囲にあり、特定の末端カルボキシル基比率範囲にある芳香環含有ポリアミド樹脂に特定のトリアジン誘導体及びホスファイト化合物を配合することにより、優れた耐紫外線黄変性及び光沢保持性を有する組成物が得られることが判る。

【0081】

【実施例5】ポリアミドとしてa1を50重量部、トリアジン誘導体としてc1を0.1重量部、ホスファイト化合物としてd1を0.1重量部とを混合して、東芝機械(株)製TEM35φ2軸押出機(設定温度280℃、スクリュウ回転数300rpm)にフィードホッパーより供給し、更にサイドフィードロより無機充填剤としてb1を50重量部を供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズして強化ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた組成物を成形し、紫外線照射後の黄変性及び光沢保持率を評価した結果を表2に示す。本発明の組成物を用い得られる成形品は紫外線照射後も変色が少なく、高い光沢保持率を有することが判る。

【0082】

【実施例6及び7】実施例5において強化ポリアミド樹脂組成物を製造する際に、ポリアミド、無機充填剤、トリアジン誘導体及びホスファイト化合物の種類及び配合量をそれぞれ表2に示すように変更した以外は実施例5と同様に実施した。その評価結果を表2に示す。

【0083】

【比較例1及び2】実施例5において強化ポリアミド樹脂組成物を製造する際に、ポリアミドとして製造例2で得られたポリアミド樹脂を用い、比較例1においてはト

リアジン誘導体及びホスファイト化合物を共に用いず、比較例 2 においてはトリアジン誘導体のみを用いた以外は、実施例 5 と同様に実施した。その組成及び評価結果を表 2 に示す。このように、トリアジン誘導体とホスフ

ァイト化合物のいずれが欠けても本発明のように優れた耐紫外線変色性や光沢保持性が得られないことが判る。

【0084】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリアミド 種類	a1	a1	a2+a3	a1
$\eta$ r	2.30	2.30	2.10	2.30
カルボキシ基比率	65	65	72	65
トリアジン誘導体 重量部	c1 0.20	c1 0.20	c1 0.40	c2 0.30
ホスファイト化合物 重量部	d1 0.20	d2 0.40	d3 0.40	d4 0.30
紫外線黄変性 ( $\Delta b$ )	4	4	4	4
光沢保持率 (%)	94	86	82	80

【0085】

【表 2】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
ポリアミド					
種類	a1	a2+a3	a1	製造例 2	製造例 2
重量部	50	10+40	65	50	50
無機充填剤					
種類	b1	b1+b2	b1	b1	b1
重量部	50	35+15	35	50	50
トリブツン誘導体	c1	c1	c1		c1
重量部	0.10	0.20	0.15	—	0.10
エステル化合物	d1	d2	d3		
重量部	0.10	0.25	0.20	—	—
引張強さ (MPa)	230	200	190	230	230
曲げ弾性率 (GPa)	15.4	14.4	14.4	15.0	15.4
紫外線黄変性 ( $\Delta b$ )	4	5	7	18	8
光沢保持率 (%)	93	85	88	22	62

【0086】

【発明の効果】本発明の強化ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物は、成形体となした際、従来のものに比較して優れた耐黄変性及び光沢保持性を有しており、特に従来金属製品であったアウトドアハンドル、ホイー

ルキャップ、ルーフレール、ドアミラーステイ、ルームミラーアーム、ワイパーアーム、サンルーフデフレクター、モーターカバー、ドア用レバー、窓用レバー、椅子や机脚等の自動車外装部品や工業備品等幅広い分野に好適に利用できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CL031 DD039 DD079 DD089  
DE078 DE099 DE188 DF039  
DG039 DG048 DH008 DH048  
DJ008 DJ038 DJ048 DJ058  
DK008 DL008 EE049 EG049  
EG079 EU186 EW067 FA018  
FA048 FA088 FB108 FB128  
FB148 FD010 FD018 FD050  
FD056 FD060 FD067 FD070  
FD089 FD090 FD10 FD130  
FD160 FD170 FD200 FD320  
GL00 GN00